

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C04B 18/08, 18/02, 38/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 85/ 00361 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. Januar 1985 (31.01.85)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP84/00204 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juli 1984 (05.07.84) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 33 24 936.9 P 33 39 381.8 (32) Prioritätsdaten: 11. Juli 1983 (11.07.83) 29. Oktober 1983 (29.10.83) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FEHLMANN ZUG AG [CH/CH]; Chamerstrasse 18, CH-6301 Zug (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : PIEPER, Helmut [DE/ DE]; Buchenstrasse 19, D-8770 Lohr/Main (DE). (74) Anwälte: SCHULZE HORN, Stefan usw.; Goldstrasse 36, D-4400 Münster (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Pa- tent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Pa- tent), GB (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: METHOD FOR FOAMING FLY ASH (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFSCÄUMEN VON FLUGASCHE (57) Abstract Method for foaming fly ash, wherein a mixture of fly ash and 2 to 3 % by weight of ferro-silicon nitrite foams at a temperature higher than 1250°C and lower than 1400°C. (57) Zusammenfassung Verfahren zum Aufschäumen von Flugasche, wobei eine Mischung aus Flugasche und 2 - 3 Gew.-% Ferro-Silizium-nitrit bei einer Temperatur von mehr als 1250 und unter 1400°C aufschäumt.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	KR	Republik Korea
AU	Australien	LI	Liechtenstein
BE	Belgien	LK	Sri Lanka
BG	Bulgarien	LU	Luxemburg
BR	Brasilien	MC	Monaco
CF	Zentrale Afrikanische Republik	MG	Madagaskar
CG	Kongo	MR	Mauritanien
CH	Schweiz	MW	Malawi
CM	Kamerun	NL	Niederlande
DE	Deutschland, Bundesrepublik	NO	Norwegen
DK	Dänemark	RO	Rumänien
FI	Finnland	SD	Sudan
FR	Frankreich	SE	Schweden
GA	Gabun	SN	Senegal
GB	Vereinigtes Königreich	SU	Sowjet Union
HU	Ungarn	TD	Tschad
JP	Japan	TG	Togo
KP	Demokratische Volksrepublik Korea	US	Vereinigte Staaten von Amerika

Verfahren zum Aufschäumen von Flugasche

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufschäumen von Flugasche.

Flugasche fällt bei modernen Kohlekraftwerken, die staubgefeuert sind, in großen Mengen an. Eine Verwendung dieser Flugasche als Zuschlagstoff bei der Betonherstellung ist nur begrenzt möglich und die sonsterforderliche Deponie dieser Flugasche ist mit hohen Aufwendungen verbunden. Insgesamt kann sogar gesagt werden, daß die Verwertung bzw. Beseitigung der Flugasche mit erheblichen, umweltbelastenden Problemen verbunden ist.

Es ist demgegenüber Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zu schaffen, welches die Flugasche als wertvollen Grundstoff einer Weiterverwendung zuführen kann. Das erfindungsgemäße Verfahren soll weiterhin insbesondere imstande sein, aus der Flugasche als Betonzuschlagstoff verwendbare Strukturkörper zu schaffen, die leicht sind, wirtschaftlich herstellbar sein sollen und die auch als Isolationskörper auch bei sehr hohen Temperaturen von mehr als 1000° C verwendbar sein können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß

der Flugasche Siliziumnitrit oder -carbid und in Wasser gelöster Alkalisalze zugesetzt werden und die Mischung bei der Erweichungstemperatur der Flugasche aufschäumt.

Vorteilhaft kann der Flugasche als weiteres Schäummittel Metalloxyd wie MnO_2 oder Fe_2O_3 zugesetzt werden und als Alkalisalz kann wirtschaftlich vorteilhaft Na_2CO_3 (Soda) verwendet werden. Die geschäumte Mischung kann dabei aus kleinsten Partikeln bestehen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe kann vorteilhaft besonders dadurch gelöst werden, daß als Siliziumnitrat Ferrosiliziumnitrit zugemischt wird.

Die Erweichungstemperatur liegt vorzugsweise über 1250 und unter 1400°C , vorteilhaft beträgt sie ca. 1330 - 1340°C .

Es ist für den Fachmann überraschend, daß die erzeugten Schaumstrukturkörper eine sehr geringe Dichte aufweisen, die zwischen 0,25 und $0,50 \text{ g/cm}^3$ liegen kann. Für den Fachmann überraschend weisen die erfindungsgemäß erzeugten Strukturkörper eine sehr hohe Druckfestigkeit auf und da sie einen geringen Alkaligehalt aufweisen, sind sie als Betonzuschlagstoffe besonders geeignet, da sie als betonverträglich bezeichnet werden können.

Weitere Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den vorstehend nicht zitierten Unteransprüchen genannt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird derart ausgeführt, daß nach Mischung von Flugasche, insbesondere der letzten Stufe der Filterung, mit 2 - 4 Gew.-% Ferrosiliziumnitrit die Mischung in geeigneten Behältern oder Öfen bei Temperaturen von mehr als 1250° C aufgeschäumt wird.

Es hat sich gezeigt, daß Flugasche aus der letzten Stufe der Filterung besonders leicht zu schäumen ist, die Flugasche aus anderen Stufen der Filterung bzw. Mischungen der Flugasche aus verschiedenen Filterungsstufen sind ebenfalls, wenn auch unter Umständen bei leicht abweichenden Temperaturen, schäumbar. Die Schaumtemperatur ist je nach der Art der Flugasche, die in Abhängigkeit von der verwendeten Kohle verschiedene Zusammensetzung hat, einzustellen. Sie liegt aber generell über 1250 und unter 1400° C, z. B. zwischen 1330 und 1340° C.

Es ist erfindungswesentlich, daß die Schäumtemperatur die empirisch je nach Art der verwendeten Flugasche zu bestimmen ist, genau eingehalten wird. Unterhalb der Schäumtemperatur ist die Flugasche noch nicht genügend

- 4 -

erweicht, oberhalb der sehr kleinen Spanne der Schaumtemperatur ist die Flugasche aber bereits so flüssig, daß das Schäummittel entweicht, ohne die gewünschten Poren zu bilden.

Das Gemisch von Flugasche und den genannten 2 - 3 Gew.-% Ferrosiliziumnitrit (je nach Art der Flugasche können auch abweichende Gewichtsanteile des Schäummittels verwendet werden) wird in Formen gefüllt oder auf ein Sinterband aufgegeben und dann kurzzeitig der ermittelten Schäumtemperatur ausgesetzt. Nach dem Aufschäumen wird sehr rasch die Temperatur erniedrigt und danach kann der erzeugte Schaum- oder Strukturkörper isoliert und sich selbst überlassen werden, um langsam abzukühlen.

Die erzeugten Strukturkörper können als feines Granulat, d. h. sogenannten Leichtsand erzeugt werden, wobei Fallschächte, Wirbelbetten, Reaktoren, Tiegeln, Formen, Öfen oder andere geeignete Mittel Verwendung finden können.

Die neuartigen Strukturkörper können als Isolationsmittel bei technischen Gegenständen, z. B. Industrieöfen auch bei recht hohen Temperaturen bis zu 1200° C Verwendung finden.

Da die erzeugten Strukturkörper, die die Form von feinsten Kügelchen haben können, fast keinen Alkaligehalt aufweisen, sind sie als betonverträglich auch als Betonzuschlagstoff verwendbar.

Die Wichte der erzeugten Strukturkörper kann durch die Schäumtemperatur sowie den Anteil des Ferrosiliziumnitrits eingestellt werden, sie liegt zwischen 0,2 und 0,5 g/cm³.

Verwendbar sind erfindungsgemäß nicht nur Flugaschen aus den letzten Stufen der Filtration, sondern für den Fachmann überraschend auch solche aus den vorderen Filtrationsstufen.

Für den Fachmann überraschend hat es sich aber weiterhin gezeigt, daß als Schäummittel nicht nur Ferrosiliziumnitrit verwendet werden kann, sondern daß auch Siliziumnitrit oder -carbid gute Ergebnisse ergeben, wenn diese in Verbindung mit wasserlöslichen Alkalisalzen verwendet werden, die in Wasser gelöst sind und wenn insbesondere der Mischung der Schäummittel ein Metalloxyd wie MnO₂ oder Fe₂O₃ zugesetzt wird. Als Alkalisalz kann dabei vorteilhaft Na₂CO₃ (Soda) eingesetzt werden. Das Gewicht des Ferrosiliziumnitrits, Siliziumnitrits oder -carbids beträgt dann nur ca. 1 % der zu schäumenden Flugasche,

die Gewichte der übrigen Zuschlagstoffe als Schäummittel bewegen sich in der gleichen Größenordnung, d. h. maximal einige Prozent.

Für den Fachmann überraschend ist es in diesem Zusammenhang, daß das Wasser nicht nur als Lösungsmittel für die verwendeten Alkalisalze von Bedeutung ist, sondern auch selbst für eine verbesserte Schaumreaktion sorgt.

Als Alkalisalze kommen alle wasserlöslichen und gegebenenfalls auch unlöslichen Verbindungen der Alkalimetalle infrage, wobei insbesondere Lithium, Natrium und Kaliumsalze von Bedeutung sind. Diese Alkalimetalle können aber in einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung auch als Nitrat, Borat, Sulfat oder in anderer Form zugesetzt werden.

Beim Einsatz von Soda liegt der Anteil desselben an dem Gesamtgewicht der zu schäumenden Mischung bei ca. 1,8 - 2 %.

Da das erfindungsgemäße Verfahren einfach durchführbar ist und einen derzeitigen Abfallstoff in einen hochwertigen Baustoff umzuwandeln vermag, kann von einer idealen Lösung der anstehenden Probleme gesprochen werden.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zum Aufschäumen von Flugasche, dadurch gekennzeichnet, daß der Flugasche Siliziumnitrit oder -carbid und in Wasser gelöste Alkalisalze beigemischt und die Mischung bei der Erweichungstemperatur der Flugasche aufschäumt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Flugasche als weiteres Schäummittel Metalloxyd wie MnO_2 oder Fe_2O_3 zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalisalz Na_2CO_3 (Soda) eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die geschäumte Mischung in kleinsten Partikeln aufschäumt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Siliziumnitrit Ferrosiliziumnitrit verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Ferrosiliziumnitrits an der Mi-

schung 2 bis 3 Gew.-% beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schäumtemperatur über 1250 und unter 1400° C liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schäumtemperatur ca. 1330 - 1340° C beträgt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der erzeugte Schaumkörper in einer Umgebung von Raumtemperatur ohne Wärmeeinwirkung abkühlt.
10. Verwendung der Flugasche nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch den Einsatz als Betonzuschlagstoff.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 84/00204

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) * According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. ⁴ C 04 B 18/08; C 04 B 18/02; C 04 B 38/02						
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Minimum Documentation Searched *</div> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%; border-bottom: 1px solid black;">Classification System</td> <td style="border-bottom: 1px solid black;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int.Cl.⁴</td> <td style="padding: 5px;">C 04 B 31/00; C 04 B 21/00</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched *</div>			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl. ⁴	C 04 B 31/00; C 04 B 21/00
Classification System	Classification Symbols					
Int.Cl. ⁴	C 04 B 31/00; C 04 B 21/00					
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴						
Category *	Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸				
Y	US, A, 2948948 (V. J. DUPLIN Jr. et al.) 16 August 1960 see claims 2 and 7; column 3, lines 64-74 and column 1, lines 60-63	1,4,10				
A	—	3				
Y	Chemical Abstracts, vol. 90, 1979, Columbus, Ohio (US) see page 248, abstract 91517w, PL, A, 85591 (Akademia Gorniczo-Hutnicza) 15.07.1976	1,4,10				
A	AT, A, 369723 (GMUNDNER ZEMENTWERKE HANS HATSCHEK) 25 January 1983, see claims 1,6	1,3,4,7,8				
A	FR, A, 2192986 (EUROC ADMINISTRATION AB) 15 February 1974, see page 1, lines 9 to 14; 20-24; claims 4,5	1,2				
A	DE, A, 2038290 (HORIZONS INC.) 18 February 1971, see claims 1,6	1				
A	DE, A, 3009600 (JENAER GLASWERK) 17 September 1981, see claims 1,10	2				
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁶</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p> </div> </div>						
IV. CERTIFICATION						
Date of the Actual Completion of the International Search ¹ 4 October 1984 (04.10.84)	Date of Mailing of this International Search Report ¹ 8 November 1984 (08.11.84)					
International Searching Authority ¹ European Patent Office	Signature of Authorized Officer ¹⁰					

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 84/00204 (SA 7482)

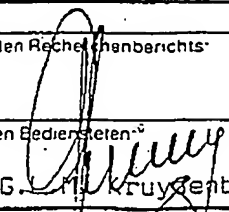
This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 01/11/84

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 2948948		None	
AT-A- 369723	25/01/83	None	
FR-A- 2192986	15/02/74	DE-A- 2335146 US-A- 3942990 GB-A- 1442854 CA-A- 1001665 SE-B- 364699	24/01/74 09/03/76 14/07/76 14/12/76 04/03/74
DE-A- 2038290	18/02/71	US-A- 3625723 GB-A- 1299980	07/12/71 13/12/72
DE-A- 3009600	17/09/81	None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 84/00204**

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)*		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. ⁴ C 04 B 18/08; C 04 B 18/02; C 04 B 38/02		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff*		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. ⁴	C 04 B 31/00; C 04 B 21/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ²		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN³		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr. ⁴
Y	US, A, 2948948 (V.J. DUPLIN Jr. et al.) 16. August 1960 siehe Ansprüche 2 und 7; Spalte 3, Zeilen 64-74 und Spalte 1, Zeilen 60-63	1,4,10 3
A	--	
Y	Chemical Abstracts, Band 90, 1979 Columbus, Ohio (US) siehe Seite 248, Zusammenfassung 91517w, PL, A, 85591 (Akademia Gorniczko-Hutnicza) 15.07.1976	1,4,10
A	--	
A	AT, A, 369723 (GMUNDNER ZEMENTWERKE HANS HATSCHKE) 25. Januar 1983, siehe Ansprüche 1,6	1,3,4,7,8
A	--	
A	FR, A, 2192986 (EUROC ADMINISTRATION AB) 15. Februar 1974, siehe Seite 1, Zeilen 9 bis 14; 20-24; Ansprüche 4,5	1,2
--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen⁵:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" altes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche ⁶	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts ⁷	
4. Oktober 1984	08 NOV. 1984	
Internationale Recherchenbehörde ⁸	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten ⁹	
EUROPÄISCHES PATENTAMT	 G. M. Krutzenberg	

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (FORTSETZUNG VON BLATT 2)		
Art*	Bezeichnung der Veröffentlichung ⁶ soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹⁷	Beitrag Anspruch Nr. ¹⁸
A	DE, A, 2038290 (HORIZONS INC.) 18. Februar 1971, siehe Ansprüche 1,6	1

A	DE, A, 3009600 (JENAER GLASWERK) 17. September 1981, siehe Ansprüche 1,10	2

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 84/00204 (SA 7482)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 01/11/84.

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 2948948		Keine	
AT-A- 369723	25/01/83	Keine	
FR-A- 2192986	15/02/74	DE-A- 2335146	24/01/74
		US-A- 3942990	09/03/76
		GB-A- 1442854	14/07/76
		CA-A- 1001665	14/12/76
		SE-B- 364699	04/03/74
DE-A- 2038290	18/02/71	US-A- 3625723	07/12/71
		GB-A- 1299980	13/12/72
DE-A- 3009600	17/09/81	Keine	